

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

POWERED BY **Dialog****PHOTOVOLTAIC ELEMENT (11-195801****Publication Number:** JP 11195801 A), July 21, 1999**Inventors:**

- NISHIO YUTAKA

**Applicants**

- CANON INC

**Application Number:** 10-000695 (JP 98695), January 06, 1998**International Class:**

- H01L-031/04

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent reflection of light on the surface of a transparent electrode layer for higher transmissivity as well as the reflection of light on the boundary surface between the transparent electrode layer and a semiconductor layer so as to make the transparent layer to be at low resistance, by allowing the surface shape of the cross section of the transparent electrode layer formed together with a metallic layer and a semiconductor layer to have a specific fractal dimension. **SOLUTION:** A surface shape of the cross section of a transparent electrode layer 101 has a fractal property, and the fractal dimension D is in a range between 1.001 and 1.250. The fractal structure has a visually characteristic shape that is a similar figure to the original one when it is magnified to various sizes, and its shape is a self-similar figure. Further, the surface of a metallic layer 112 has a fractal structure, and the transparent electrode layer 101 has a fractal dimension reflecting the fractal structure of boundary surface of a semiconductor layer 114, and the inplane direction of the layer 101 preferably has a fractal structure of 10 nm or more for example. **COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

JAPIO

© 2003 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6254222

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-195801

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

M

E

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-695

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月6日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 西尾 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

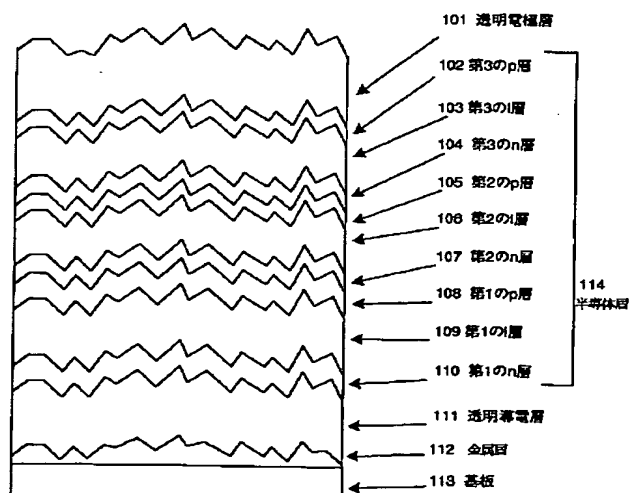
(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 透明電極層の表面光反射を抑え透過率を向上させると共に、透明電極層と半導体層界面での光の反射を抑制し、さらに低抵抗な透明電極層を得ることを目的とする。

【解決手段】 少なくとも金属層と半導体層と透明電極層を有する光起電力素子であって、該透明電極層の断面の表面形状がフラクタル性を有しており、かつフラクタル次元Dが $1.001 \leq D \leq 1.250$ である光起電力素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属層と半導体層と透明電極層を有する光起電力素子であって、該透明電極層の断面の表面形状がフラクタル性を有しており、かつフラクタル次元Dが $1.001 \leq D \leq 1.250$ であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 透明電極層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_2$ — $\text{SnO}_2$ の混合物、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}$ より選ばれる少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子。

【請求項3】 透明電極層が、波長 $1000\text{ nm}$ の光に対して屈折率が $1.91$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光起電力素子。

【請求項4】 透明電極層が、膜厚 $70\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3に記載の光起電力素子。

【請求項5】 透明電極層が、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ より選ばれる少なくとも1種を導入ガスとして用いたスパッタ法、イオン蒸着法、 $\text{CVD}$ 法、またはプラズマ $\text{CVD}$ 法により堆積されたことを特徴とする請求項1～4に記載の光起電力素子。

【請求項6】 金属層表面がフラクタル構造であって、透明電極層が半導体層の界面のフラクタル構造を反映したフラクタル次元をもち、該透明電極層の面内方向 $10\text{ nm}$ 以上の範囲でフラクタル構造をもつことを特徴とする請求項1～5に記載の光起電力素子。

【請求項7】 透明電極層が2層以上の多層構造を有することを特徴とする請求項1～6に記載の光起電力素子。

【請求項8】 透明電極層が、堆積最表面の形状のフラクタル次元が徐々に大きくなる様に堆積されたことを特徴とする請求項1～7に記載の光起電力素子。

【請求項9】 透明電極層の屈折率が、半導体層に向かって深さ方向に増加することを特徴とする請求項1～8に記載の光起電力素子。

【請求項10】 透明電極層を構成する結晶粒の粒形がフラクタル性を有することを特徴とする請求項1～9に記載の光起電力素子。

【請求項11】 透明電極層の表面凹凸の傾斜角度の平均が $15$ 度以上であることを特徴とする請求項1～10に記載の光起電力素子。

【請求項12】 半導体層が、非単結晶半導体層であることを特徴とする請求項1～11に記載の光起電力素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば水素化アモルファスシリコン（略して $\text{a-Si:H}$ ）の様な非単結晶半導体、 $\text{CdS/CuInSe}$ 系の様な化合物半導体等を用いた光起電力素子、特に太陽電池素子用の透明電極層に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年太陽エネルギーの有効活用を図るために、半導体基板が比較的簡単な製造プロセスで得ることができ、且つパネル状への素子組み立て作業が容易な太陽電池装置として、 $\text{a-Si:H}$ 薄膜を利用した装置が開発され、実用化が試みられている。

【0003】 この種の太陽電池素子は、図1に示す様に、例えばステンレス鋼からなる導電性の基板113の上に金属層112と裏面導電層111からなる裏面電極層を作製する。該裏面電極層を被って $\text{a-Si:H}$ を成長させ、適宜リンあるいはボロン等の不純物を導入して光起電力を有する半導体層114を形成する。該半導体層114上に透明電極層101を形成することにより太陽電池は構成されている。

【0004】 アモルファス太陽電池では透明電極層101は、電極であると同時に反射防止膜を兼ねており透明電極層101の厚さは半導体層114の表面反射を考慮して決定されなければならない。例えば「アモルファス太陽電池（高橋清著）」らに示される様に、アモルファス太陽電池の収集スペクトルが $500 \sim 550\text{ nm}$ にピークを示すため、透明電極層101の厚さは $70\text{ nm}$ ないし $200\text{ nm}$ 付近が最適であるとされている。

【0005】 透明電極層101には、 $\text{Au}$ などの金属薄膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$ などの酸化物膜を用いるものがあるが、適度の導電性と、高い透過率に加えて、優れた膜強度を有する酸化物膜が太陽電池用透明電極層に多く利用されている。酸化スズをドーピングした $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜（一般にITO膜と言われる）は、約 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の低い比抵抗をもち、膜厚 $50\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ の範囲で $3 \sim 100 \Omega / \square$ の面抵抗が得られる。

【0006】 しかし、膜の透過率は、基板を普通のソーダガラスとしたとき $80 \sim 90\%$ を示し、その透過損失はほとんどが膜の面反射によるものである。通常の透明電極では、裸のガラスよりもかなり高い膜反射を示すため、光電変換に利用する可視域（ $300 \sim 1200\text{ nm}$ ）の光が、十分に下部の $\text{a-Si:H}$ 層まで届かず、光電変換効率の低下をもたらすという問題がある。例えばITOの場合、粒径の粗大化が進むと、光の散乱の影響が現れ、同時に、未酸化の金属 $\text{In}$ を生じ、これによる吸収を生じる。その結果、散乱と吸収により、膜の透過性が著しく低下する。

【0007】 そこでITOの粒径を $200\text{ nm}$ 程度と、可視光波長に対してかなり小さい粒径サイズにすることにより、透明電極層表面での大きな散乱を防ぐ方法が提案されている。

【0008】 更に、透明電極層として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などを用いると、シリコンの方が屈折率が大きいので、半導体層表面での反射が進み、光を吸収して有効に光電変換を行うことができないという問題がある。

【0009】この半導体層表面での反射を防止する手段として、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜の上層にフッ化マグネシウム膜、酸化亜鉛、硫化亜鉛のうち少なくとも1つを積層するか、あるいは $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜を酸化アルミニウム膜とフッ化マグネシウム膜ではさみ反射防止膜を構成させる方法が提案されている。

【0010】また、透明電極層の上には、集電電極、更には保護層が形成されるが、透明電極層と集電電極の密着性が悪いと、シリーズ抵抗が高すぎて太陽電池の特性を損なったり、長期間太陽電池を屋外で使用したときに透明電極層と集電電極或いは保護層の間のはがれが問題となる。

【0011】また、屈折率が1.3以上である様な保護層を設けた場合、透明電極層／保護層界面での反射による光の損失を十分に抑えられないという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決し、透明電極層の表面光反射を抑え透過率を向上させると共に、透明電極層と半導体層界面での光の反射を抑制し、さらに低抵抗な透明電極層を得ることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、表面形状が特定のフラクタル次元を有する透明電極層が、太陽電池に到達する透過光を最適化するために必要な理想的な反射防止膜を形成できることを見出し本発明に到達した。

【0014】即ち、本発明は、少なくとも金属層と半導体層と透明電極層を有する光起電力素子であって、該透明電極層の断面の表面形状がフラクタル性を有しており、かつフラクタル次元Dが $1.001 \leq D \leq 1.250$ であることを特徴とする光起電力素子である。

【0015】

【作用】本発明の透明電極層は表面が自己相似形であるため、透明電極層表面に細かい凹凸をもつ比較的均質な膜であり、可視光波長に対して大きな散乱は生じない。そのため、入射光を反射することなく太陽電池内に収集することができる。また、本発明の透明電極層では、膜粒子の成長をおさえ、膜の充填率を上げることによって、屈折率を増大させ、透明電極層／半導体層界面での反射を抑制し、半導体層内に吸収される光量を増大させ、太陽電池透明電極層として良好な反射防止膜を形成している。

【0016】フラクタル構造をもつときの、透明電極の膜構造について詳細は不明であるが、次の様に考えられる。太陽電池の裏面反射層は、一般に金属層と透明導電層から形成される。金属層には導電性が高く反射率の高い金属からなっており、金属結合で形成されており、原子サイズで原子が規則正しく配列している。金属では一般に、数nm～数mm単位あるいはそれ以上の大きさで

金属粒となっており、金属粒同士の間には粒界面が生じている。それゆえ、金属層表面は数nm～数mmの金属粒を基本形状としたフラクタル構造を有すると考えられる。

【0017】金属層の上に形成される透明導電層は、例えば多結晶を用いたとき、普通数十nm～数mmの結晶粒を基本形としてやはりフラクタル構造をもっていることが推察できる。

【0018】さらに、透明電極層の下地である半導体層は、たとえアモルファスであっても短距離秩序を有し、数nmサイズの原子の集合を基本形状として半導体層全体が構成されている。そのため、半導体層は、数nmの原子集合体の形を基本形状とするフラクタル構造になっていると考えられる。

【0019】金属層、透明導電層は、半導体層に、より多くの光を反射するために、透明導電層最表面は、一般に光の波長程度(数百nm～数 $\mu\text{m}$ )の凹凸構造を有する。そのため、半導体層も、透明導電層表面の凹凸構造をうけついでいる。

【0020】そして、太陽電池は以上の、金属層、透明導電層、半導体層を順次積層したものの上に、透明電極層を形成する。そのため、透明電極層表面形状は半導体層最表面の形状を受け継いでおり、数 $\mu\text{m}$ の高さと広がりをもつ凹凸形状構造を基本形として、透明電極層表面にランダムに広がっている。

【0021】さらに、透明電極層では、多結晶構造を有し数十nm以上の結晶粒を形成することがあり、透明電極層そのものの結晶粒を基本形状としても透明電極層表面の形状は影響を受けている。

【0022】本発明の透明電極は、自己相似形のフラクタル構造をもち、数 $\mu\text{m}$ サイズ以上での凹凸をおさえて表面反射を減らすために、フラクタル構造をもつ範囲を、光の波長以下から数十nmの範囲にわたってフラクタル構造をもたせることにより、透明電極として表面散乱が減少させ良い反射防止膜を提供することを期待している。

【0023】本発明の透明電極は、例えば図2に示す様なスパッタ装置で作製されることがある。そのときの原料ガスにはAr、Ne、Xe、He、Kr、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>等が用いられることが多い。このときのガス流量を変化させると、プラズマ反応の平均自由行程が変わる。そのため、ターゲットに衝突するイオンの速度が変わり、スパッタ速度が変化する。

【0024】例えば、原料ガスにAr、H<sub>2</sub>Sを用い、ターゲットにITOを用いた時を考えると、Arイオンの様な重い原子に比べ、H<sub>2</sub>Sイオンは軽いいためスパッタ速度が一般に遅く、作製される透明電極膜の堆積速度を小さくしてしまう。そのため、Arに比べ、H<sub>2</sub>Sを用いた時の方が、ラジカルの基板への飛来速度が遅いため、透明電極ITOの結晶粒の成長を促進する方向に働

10

20

30

40

50

くため、結晶表面の形状に変化をもたらす。イオンがターゲットに衝突する際は、非弾性衝突でありターゲットを構成する元素組成に対して、元素それぞれのスパッタ速度が異なっている。そのため、ターゲットから飛び出すラジカルの種類、密度、組成が変化するため、スパッタターゲットの組成とスパッタでできた透明電極の組成は異なっており、ITOの結晶成長に対しても影響を与える。

【0025】ITOの場合、導電性を高めるためのSnを添加濃度を高めてキャリア濃度をふやしたり、結晶の配向性を高めることでキャリアの走行性を向上させている。しかし、前者の場合、Sn濃度を単純に高くすると透明電極内での光の吸収が増え、さらにITOの結晶性を悪化させ、膜の屈折率を下げってしまう。あるいは、結晶性が高すぎると屈折率が上がって透明電極表面での反射が増えてしまう。

【0026】本発明のフラクタル構造をもつ透明電極では、例えばITOの様な酸化物ターゲットの場合でも、ターゲットのプレスパッタをおこなうことにより作製し、Sn濃度、結晶粒サイズを制御し、電極表面での光反射を抑え、反射減少分に見合う若干の散乱光も含めた膜の実質透過率の向上を生じることを期待している。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る実施態様例を説明する。

【0028】図1は、本発明の光起電力素子の一例を示す断面図である。ただし、本発明は図1の構成の光起電力素子に限られるものではない。

【0029】図1において、113は基板、112は金属層、111は透明導電層、104、107及び110はn型半導体層、103、106及び109はi型半導体層、102、105及び108はp型半導体層、101は透明電極層である。

【0030】尚、図1の光起電力素子は基板113と逆側から光を入射する構成であるが、基板側から光を入射する構成の光起電力素子では、基板を除いて図1とは逆の順番に各層が積層されることもある。

【0031】以下、本発明の光起電力素子の各層について詳しく説明する。

【0032】(透明電極層101) 透明電極層は光を透過する、光入射側の電極であるとともに、その膜厚を最適化する事によって反射防止膜としての役割も兼ねる。

【0033】透明電極層は半導体層の吸収可能な波長領域において高い透過率を有することと、抵抗率が低いことが要求される。好ましくは、550nmにおける透過率が80%以上、より好ましくは85%以上であることが望ましい。また、抵抗率は好ましくは $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下であることが望ましい。

【0034】また、波長1000nmの光に対して屈折

率が1.91以上であることが好ましく、屈折率が半導体層114に向かって深さ方向に増加することが好ましい。

【0035】透明電極層の膜厚は特に限定されないが、70nm以下であることが好ましい。

【0036】本発明の透明電極層は、その断面の表面形状がフラクタル性を有しており、かつフラクタル次元Dが $1.001 \leq D \leq 1.250$ である。

【0037】ここで、フラクタル構造とは、視覚的には、1つの特徴的な形状でそれらを種々の大きさに拡大してもとの形と相似形になっていることをいい、その形状は自己相似形になっていると言う。あるものがフラクタルであるとき、一般に上限と下限が存在し、正の非整数値で次元が定義できる。透明電極層の場合、任意の切断面から見たときの、透明電極層表面形状を間隔rの格子で分割し切断面の1部を含む様な正方形の数N(r)を数える。N(r)が少なくとも1以上になるようrを色々かえたときに、 $N(r) \propto r^{-D}$ なる関係を満たす時に、この透明電極層表面はrを変化させた範囲でD次元のフラクタルになっているという。

【0038】また、金属層112表面がフラクタル構造であって、透明電極層が半導体層114の界面のフラクタル構造を反映したフラクタル次元をもち、透明電極層の面内方向10nm以上の範囲でフラクタル構造をもつことが好ましい。

【0039】また、堆積最表面の形状のフラクタル次元が徐々に大きくなる様に堆積することが好ましい。即ち、半導体層114/透明電極層界面ではフラクタル次元が低く、透明電極層が成長していくにつれて、フラクタル次元を高くなるように堆積する。そのため、形成した透明電極層表面はフラクタル次元が高く、透明電極層の表面積が大きく、透明電極層と保護層との密着も良好となる。

【0040】透明電極層を構成する結晶粒の粒形がフラクタル性を有することが好ましい。

【0041】透明電極層の表面凹凸の傾斜角度の平均が15度以上であることが好ましい。表面凹凸の傾斜角度の平均とは、ある地点 $X_i$ での基準面からの高さ $Y_i$ としたとき下記式で表わされ1mm角で下記式を計算することによって求められる。

【0042】

【数1】

$$\tan^{-1} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{Y_{i+1} - Y_i}{X_{i+1} - X_i} \cdot \frac{1}{n} \right\}$$

【0043】透明電極層の材料としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 等の導電性酸化物あるいはこれらを混合したものが好適に用いられる。

【0044】これらのうちでも、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}$ より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0045】また、これらの化合物に、導電率を変化させる元素（ドーパント）を添加しても良い。例えば透明電極層が $\text{ZnO}$ の場合には、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{F}$ 等が、また $\text{In}_2\text{O}_3$ の場合には、 $\text{Sn}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ 等が、また $\text{SnO}_2$ の場合には、 $\text{F}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 等が好適に用いられる。

【0046】透明電極層の形成方法としては、スプレー法、CVD法、プラズマCVD法、メッキ法、真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング法、スピノン法、デップ法等が好適に用いられる。

【0047】これらのうちでも、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ より選ばれる少なくとも1種を導入ガスとして用いたスパッタ法、イオン蒸着法、CVD法、またはプラズマCVD法が好ましい。

【0048】透明電極層は、2層以上の多層構造であってもよい。

【0049】（金属層112）本発明に用いられる金属層は光入射方向に対し半導体層114の裏面に配される電極である。

【0050】金属層の材料としては、例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等の金属またはステンレス等の合金が挙げられる。なかでもアルミニウム、銅、銀、金などの反射率の高い金属が、金属層に半導体層で吸収しきれなかった光を再び半導体層に反射する光反射層の役割を兼ねさせる事ができ、好ましい。

【0051】また、金属層は、2種類以上の材料を2層以上積層して形成してもよい。

【0052】また、金属層の形状は平坦であっても良いが、光を散乱する凹凸形状を有する事によって、半導体層114で吸収しきれなかった長波長光を散乱させて半導体層114内での光路長を延ばし、光起電力素子の長波長感度を向上させて短絡電流を増大させ、光電変換効率を向上させることができ、好ましい。光を散乱する凹凸形状は、凹凸の山と谷の高さの差が $0.2\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0053】尚、基板113が金属層の役割を兼ねる場合には、金属層の形成を必要としない場合もある。

【0054】金属層の形成には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法、印刷法などが用いられる。また場合には、形成した金属あるいは合金の膜をドライエッチング、ウェットエッチング、サンドブラスト、加熱すること等によって金属層を光を散乱する凹凸形状に形成することができる。また基板113を加熱しながら前述の金属あるいは合金を蒸着することによっても光を散乱する凹凸形状

を形成することができる。

【0055】（透明導電層111）透明導電層は、主に以下の様な目的で、金属層112と半導体層114の間に配置される。

【0056】即ち、光起電力素子の裏面での乱反射を向上させ、薄膜による多重干渉によって光を光起電力素子内に閉じ込めて、半導体層内の光路長を延ばし、光起電力素子の短絡電流（ $J_{sc}$ ）を増大させること、次に、金属層112の金属が、半導体層114に拡散する、あるいはマイグレーションを起こして光起電力素子がシャントすることを防止すること、また、透明導電層に若干の抵抗値をもたせることで、半導体層114を挟んで設けられた金属層112と透明電極層101との間に半導体層114のピンホール等の欠陥で発生するショートを防止することである。

【0057】透明導電層は半導体層114の吸収可能な波長領域において高い透過率を有することと、及び適度の抵抗率が要求される。好ましくは、 $650\text{nm}$ 以上の透過率が80%以上、より好ましくは85%以上、最適には90%以上であることが望ましい。また、抵抗率は好ましくは $1\times 10^{-4}\Omega\text{cm}\sim 1\times 10^6\Omega\text{cm}$ 、より好ましくは $1\times 10^{-2}\Omega\text{cm}\sim 5\times 10^4\Omega\text{cm}$ であることが望ましい。

【0058】透明導電層の材料としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ （ $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ ）、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 等の導電性酸化物あるいはこれらを混合したものが好適に用いられる。また、これらの化合物に、導電率を変化させる元素（ドーパント）を添加しても良い。

【0059】導電率を変化させる元素（ドーパント）としては、例えば透明導電層111が $\text{ZnO}$ の場合には、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{F}$ 等が、また $\text{In}_2\text{O}_3$ の場合には、 $\text{Sn}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ 等が、また $\text{SnO}_2$ の場合には、 $\text{F}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 等が好適に用いられる。

【0060】透明導電層の形成方法としては、EB蒸着、スパッタ蒸着などの各種蒸着法、各種CVD法、スプレー法、スピノン法、デップ法等が好適に用いられる。

【0061】（半導体層114）本発明に用いられる半導体層の材料としては、例えば $\text{Si}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Ge}$ 等のIV族元素を用いたもの、あるいは $\text{SiGe}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiSn}$ 等のIV族合金を用いたもの等が用いられる。これらのうちでも、本発明の光起電力素子に特に好適に用いられる半導体材料としては、 $a\text{-Si:H}$ （水晶化非晶質シリコンの略記）、 $a\text{-Si:F}$ 、 $a\text{-Si:H:F}$ 、 $a\text{-SiGe:H}$ 、 $a\text{-SiGe:F}$ 、 $a\text{-SiGe:H:F}$ 、 $a\text{-SiC:H}$ 、 $a\text{-SiC:F}$ 、 $a\text{-SiC:H:F}$ 等のIV族及びIV族合金系非単結晶半導

体材料が挙げられる。

【0062】また、半導体層は価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には半導体層を形成する際に価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガス又は前記希釈ガスに混合して成膜空間内に導入してやれば良い。

【0063】また、半導体層は、価電子制御によって、少なくともその一部が、p型およびn型にドーピングされ、少なくとも一組のpin接合を形成する。そして、pin接合を複数積層することにより、いわゆるスタックセルの構成になる。

【0064】半導体層の形成方法としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法などの各種CVD法によって、あるいはEB蒸着、MBE、イオンプレーティング、イオンビーム法等の各種蒸着法、スパッタ法、スプレー法、印刷法などが挙げられる。工業的に採用されている方法としては、原料ガスをプラズマで分解し、基板状に堆積させるプラズマCVD法が好んで用いられる。また、反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などが所望に応じて使用できる。

【0065】

【実施例】【実施例1～7、比較例1】まず、図2に示すDCマグネトロンスパッタリング装置により、基板113上に炭素原子、酸素原子、窒素原子を含有する銀(Ag)の金属層112を作製した。

【0066】基板113としては、50mm角、厚さ0.2mmのステンレス(SUS430)基板を、アセトン(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)で10分間、イソプロパノール(CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>)で10分間の超音波洗浄を行い、110℃で30分間の温風乾燥を行った基板203を用いた。

【0067】ターゲット207は、純度99.999%の銀(Ag)であり、絶縁性支持体で堆積室201より絶縁されている。

【0068】217はガス導入ラインであり、アルゴン(Ar)ボンベ(純度99.9999%)、アルゴン(Ar)ガスで50ppmに希釈されたメタン(CH<sub>4</sub>/Ar)ガスボンベ、アルゴン(Ar)ガスで50ppmに希釈された酸素(O<sub>2</sub>/Ar)ガスボンベ、アルゴン(Ar)ガスで50ppmに希釈された窒素(N<sub>2</sub>/Ar)ガスボンベに接続されている。

【0069】まず、堆積室201内を真空ポンプにより排気し、真空度約 $1 \times 10^{-6}$ Torrになった時点で、ガス導入ライン217より、徐々にArガス流量が10sccm、CH<sub>4</sub>/Arガス流量が10sccm、O<sub>2</sub>/Arガス流量が5sccm、N<sub>2</sub>/Arガス流量が20sccmとなる様に調整し、堆積室201内の圧力が7mTorrとなる様に、真空計を見ながらコンダクタン

スバルブ(バタフライ型)の開口を調整した。

【0070】その後、DC電源210の電圧を-480Vに設定して、ターゲット207にDC電力を導入し、DCグロー放電を生起させた。5分経過した後にシャッター213を開けて、基板203上に金属層112の作製を開始し、層厚0.06μmの金属層112を作製したところでシャッター213を閉じ、DC電源210の出力を切り、DCグロー放電を止めた。

【0071】次に、金属層112の上に炭素原子、酸素原子、窒素原子を含む酸化亜鉛(ZnO)の透明導電層113を作製した。

【0072】ターゲット208は、純度99.99%の酸化亜鉛(ZnO)であり、絶縁性支持体で堆積室201より絶縁されている。

【0073】ガス導入ライン217を利用し、Arガス流量が10sccm、CH<sub>4</sub>/Arガス流量が5sccm、O<sub>2</sub>/Arガス流量が20sccm、N<sub>2</sub>/Arガス流量が5sccmとなる様に調整し、堆積室201内の圧力が9mTorrとなる様に、真空計を見ながらコンダクタンスバルブ(バタフライ型)の開口を調整した。

【0074】その後、DC電源211の電圧を-420Vに設定して、ターゲット208にDC電源を導入し、DCグロー放電を生起させた。7分経過した後にシャッター214を開けて、基板上に透明導電層111の作製を開始し、層厚3μmの透明導電層111を作製したところでシャッター214を閉じ、DC電源211の出力を切り、DCグロー放電を止めた。

【0075】次に、裏面導電層111の上に半導体層を形成した。

【0076】まず、RFグロー放電分解装置により、第1のn型a-Si:H層110を作製した。このとき基板温度を250℃に保持し、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>ガス流量が0.5sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス流量が0.8sccm、SiF<sub>4</sub>ガス流量が0.1sccm、PH<sub>3</sub>ガス流量が1000ppmとなる様に調整して、堆積室の圧力が0.6Torrとなる様にコンダクタンスバルブにより制御した。その後、rfパワー密度0.13W/cm<sup>2</sup>をいれて堆積を行った。

【0077】次に第1のn型a-Si:H層110上に、図3に示すマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、第1のi型a-Si:H層109を堆積した。

【0078】まず、反応室内を $3 \times 10^{-3}$ Torrまで一旦排気する。その後、H<sub>2</sub>ガス流量が200sccm、Arガス流量が50sccm、Heガス流量が10sccmとなる様にガス導入口315から導入した。その後、加熱ヒータ303を用いて基板302を加熱した。

【0079】基板302の基板温度が200℃に安定したところで、ガスライン316からSiH<sub>4</sub>ガス流量が100sccm、Geガス流量が2sccm、SiF<sub>4</sub>

10

20

30

40

50



ガス流量が10 sccm、Heガス流量が6 sccm、Neガス流量が2 sccmとなる様に調整し、バタフライバルブ304を用いて堆積室301の圧力が30 mTorrになる様に調整した。

【0080】その後、導入窓306よりマイクロ波300Wを導入し、rf電源309よりRF電力10Wを加え、4分後にシャッター311を開いて第1のi型a-Si:H層109を100nm作製したところで、シャッター311を閉じ、RF電力とマイクロ波の出力を切り、放電をやめた。

【0081】次に、RFグロー放電分解装置により、第1のp型a-Si:H層108を作製した。

【0082】このとき基板温度を200℃に保持し、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>ガス流量が1.0 sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス流量が0.4 sccm、SiF<sub>4</sub>ガス流量が0.2 sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス流量が500 ppmとなる様に調整して、堆積室の圧力が0.8 Torrとなる様にコンダクタンスバルブにより制御した。その後、rfパワー密度0.12 W/cm<sup>2</sup>をいれて堆積を行った。

【0083】同様にして、102から107までの半導体接合層を作製した。

【0084】最後に、第3のp層まで作製した基板上に透明電極層101を図2に示すDCマグネトロンスパッタ装置を用いて堆積した。

【0085】第3のp層102まで作製した基板を、基板ホルダー202に設置した。ターゲット215は、純度99.99%の酸化インジウムスズ(ITO)であり、絶縁性支持体で堆積室201より絶縁されている。\*

\*221はガス導入ラインであり、硫化水素(H<sub>2</sub>S)ボンベ(純度99.99%)、Arで60 ppmに希釈されたクリプトン(Kr/Ar)ボンベに接続されている。

【0086】まず、堆積室201内を真空ポンプにより排気口216より排気し、真空度約5×10<sup>-3</sup> Torrになった時点で、ガス導入ライン217より、徐々にArガス流量が300 sccm、CH<sub>4</sub>/Arガス流量が2 sccm、O<sub>2</sub>/Arガス流量が3 sccm、N<sub>2</sub>/Arガス流量が20 sccm、となる様に調整し、堆積室201内の圧力が7 mTorrとなる様に、真空計を見ながらコンダクタンスバルブ(バタフライ型)の開口を調整した。

【0087】その後、DC電源212の電力を5 kW/cm<sup>2</sup>に設定して、ターゲット209にDC電力を導入し、DCグロー放電を生起させた。表1に示すガスを用いて、5分間、DCプラズマによって、ITO表面をブレスパッタ洗浄した後にシャッター215を開けて、徐々にDCバイアスを変化させて所望投入電力にした。そのときの立ち上げ時間は、1.0 sであった。

【0088】そして、基板上に透明電極層101の作製を開始した。シャッターをあけて投入電力4 kWとし、層厚69 nmの透明電極層101を作製したところでシャッター215を閉じ、DC電源209の出力を切り、DCグロー放電を止めた。

【0089】

【表1】

	ITO プレスパッタ使用ガス			フラクタル次元	変換効率 [%]	傾斜角度の平均 [°]
	O <sub>2</sub> /Ar [sccm]	H <sub>2</sub> S [sccm]	Kr/Ar (60ppm) [sccm]			
比較例1	0.0	0.00	0.00	1.00	4.00	13
実施例1	0.0	0.10	10.00	1.03	6.00	30
実施例2	1.0	0.20	9.00	1.12	4.50	18
実施例3	1.0	0.30	8.00	1.06	7.00	32
実施例4	2.0	0.40	7.00	1.02	4.80	20
実施例5	2.0	0.50	6.00	1.04	7.00	32
実施例6	3.0	0.60	5.00	1.08	7.80	33
実施例7	3.0	0.70	4.00	1.09	6.20	31

【0090】透明電極層101まで作製した比較例1の太陽電池素子について図1に示す様に切断し、透明電極層101の表面の断面TEM観察をおこなうと、図4に示す表面形状が観察された。

【0091】透明電極層101がフラクタルになっているかを確認するために、図5に示す様に透明電極層101断面を格子間隔rで分割し切断面の1部を含む様な正方形の数N(r)を数える。次に、rの長さを変化させて再度正方形の数を数える。また、種々のTEM倍率で観察し、rとN(r)の関係を求め、これを図6に示す。図6に示す様に、比較例1の透明電極層101の断面では、 $N(r) \propto r^{-D}$  (D=1.00) が成立してお

り、透明電極層101表面はフラクタル構造をもち、フラクタル次元は1.00である。

【0092】比較例1の太陽電池素子の透明電極層101表面での光の反射率を図7に示す。光の波長550 nmでの表面反射は約8.7%であったが、波長700 nmでは34%もの光が反射しており太陽電池に有効に収集されていない。

【0093】フラクタル次元と変換効率の関係を図8に示す。図8に示す様に、フラクタル次元が1.02から1.09の範囲で変換効率が高くなっており、変換効率6%以上となっている。特に、変換効率が6%以上である実施例1, 3, 5~7及び比較例1の透明電極層10

1をX線回折で解析したところ、比較例1が260nm程度の結晶粒からなるのに対して、実施例の透明電極層101は70～120nmの結晶粒から形成されており、更に、膜の緻密性が比較例1に比べ上がっており、屈折率は比較例1が1.8であるのに対し、実施例は2.2にであった。そのため、反射防止膜としての透明電極層101の膜厚を比較例1の69nmから66nmに減ずることが可能であり、透過率も5%程度向上させることができた。

【0094】 [実施例8～14] 透明電極層101の形\*10 【表2】

	アース on or off	DCバイアス 立ち上げ時間 [s]	DCバイアス 立ち下げ時間 [s]	フラクタル 次元	反射率 [相対値]	傾斜角度 の平均 [°]
比較例1	on	1.0	0.0	1.00	0.7	13
実施例8		1.0	10.0	1.08	0.55	18
実施例9		5.0	10.0	1.03	0.30	31
実施例10		5.0	30.0	1.07	0.10	32
実施例11	off	1.0	30.0	1.01	0.30	31
実施例12		1.0	40.0	1.02	0.20	30
実施例13		10.0	40.0	1.04	0.40	20
実施例14		10.0	60.0	1.05	0.30	31

【0096】 尚、表2における反射率とは、太陽電池素子に波長300～2000nmの光を入射した時の波長550nmの光の表面反射率を相対値で表したものである。

【0097】 反射率が最も良かった実施例10のサンプルの透明電極層101をX線回折で解析したところ、ITOのc軸からの信号高さが上がり、信号幅は狭くなっていた。このことから、ITOの結晶性が向上していることがわかった。また、フラクタル次元は1.07であり、結晶性の向上によるキャリアの走光性の向上により、抵抗が下がり太陽電池の変換効率が、向上したと考えられる。

【0098】 [実施例15] 透明電極層101の形成において、ITOを層厚65nm堆積した後、ターゲット214を用いてZnOを5nm堆積した以外は、実施例1と同様にして太陽電池素子を作成した。そのときの透明電極層101ITO/ZnOからの、550nmでの入射光の反射が最小になるようにZnOの膜厚は変化させた。

【0099】 その結果、ZnO表面はITO表面に比べて、形状が細かく表面反射が減っていた。透明電極層101のフラクタル次元は1.10であった。そのときの傾斜角度の平均は22°であった。

【0100】 さらに、透明電極層101に集電電極を設け、ラミネーションを行い、透明電極/ラミネーションの密着性を高湿度の下で試験したところ、比較例1に比べ耐久時間が増大し、はがれ等に対しても特性が向上していた。

【0101】 [実施例16] 透明電極層101の形成において、ITO成膜中に投入電力を1kW/cm<sup>2</sup>から

\*成において、ITOスパッタ用のシャッター215を開いた後、表2に示す立ち上げ時間で所望のDC電力5kW/cm<sup>2</sup>にし、ITO層厚65nm付近から、DC電力を5kW/cm<sup>2</sup>から1kW/cm<sup>2</sup>、表2に示す立ち下げ時間で下げたこと、かつ、表2に示す様にDCスパッタ時に、基板側をアースにするか、しないかを変化させた以外は、実施例1と同様にして、太陽電池素子を作成した。結果を表2に示す。

【0095】

【表2】

5kW/cm<sup>2</sup>に変化させながら、他の条件は実施例15と同じ条件で太陽電池素子を作製した。

【0102】 原子間力顕微鏡によって、透明電極層101のフラクタル次元を求めたところ、1.2であった。そのときの傾斜角度の平均は25°であった。

【0103】 その上に集電電極として銀を抵抗加熱による真空蒸着法で作製し、この太陽電池について、温度85℃、湿度85%の条件下で耐久試験を行ったところ、120時間も使用可能域に留まっていた。比較例1では、20時間で透明電極層101と集電電極の間にはがれが生じ、使用不可能になった。

【0104】 [実施例17] 透明電極層101の形成において、成膜中にKr/Arガス流量を0.5sccmから5sccmに変化させながら、他の条件は実施例15と同じ条件で太陽電池素子を作製した。透明電極層101の成膜中は、5nmごとにエリプソメータで、成長表面近傍の屈折率を測定したところ、成膜していくにつれ、屈折率が減少し1.4に近付いていった。そのときの傾斜角度の平均を測定したところ32°であった。

【0105】 光を照射し、550nmの光の反射率を測定したところ、比較例1に比べ、半導体層/透明電極層界面で反射して再び透明電極層内に戻ってくる光の量が少なかった。そのため、光が十分に半導体層に吸収され、効率よく光電変換を生じさせることができた。

【0106】 [実施例18] 透明電極層101の形成において、H<sub>2</sub>Sの流量を、1sccmにした以外は実施例15と同様に太陽電池素子を作製した。断面TEM観察を行い、ITOの結晶粒はその形状がフラクタル性を有することがわかった。フラクタル次元は1.05であり、表面はなめらかであった。微結晶粒ひとつひとつの

表面積は小さく、極めて良好であった。そのときの傾斜角度の平均は $28^{\circ}$ であった。

【0107】集電電極をつけた後、ラミネーションをした。その後、比較例1とともに、温度 $85^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $85\%$ の条件下に100時間おいた後、膜はがれ試験をおこなったところ、比較例1よりもはがれにくかった。

【0108】

【発明の効果】請求項1の透明電極を用いることにより、屈折率が高く膜厚が薄い透明電極を作製できた。さらに、この透明電極では結晶性が高く低抵抗であった。10 本発明の透明電極を用いることによって、高い変換効率をもった光起電力素子を作製することができた。特に、請求項2～4で定義される範囲でフラクタルであるような透明電極の場合、表面の反射が少なく高い変換効率の光起電力素子ができた。さらに、請求項5で述べた様なフラクタル次元の透明電極は、表面は更に細かい凹凸を生じており、反射防止膜としても優れた透明電極であった。請求項6では、種々の不純物を混入させることにより、プラズマラジカルを変化させ、透明電極の結晶性を向上させ、さらに低抵抗を図り、屈折率を制御して膜厚 20 を減じ透過率のよい、すぐれた透明電極を形成することができた。請求項7ではラミネーションとの密着性が向上し、はがれ試験にも強い優秀な太陽電池を作製することができた。請求項8から請求項9では、半導体／透明電極界面での反射を減少させ光電変換効率を向上させるすぐれた透明電極を形成することができた。請求項11では、表面保護のラミネーションに対しての、密着性を上げ、透明電極／ラミネーション界面での光の反射を抑制し、太陽電池の光収集率アップを図ることができた。以上より、本発明の透明電極が優れていることがわかった。 30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の一例を示す断面図である。

【図2】実施例で用いたDCマグネトロンスパッタリング装置の概略図である。

【図3】実施例で用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略図である。

【図4】比較例1の透明電極の表面形状を示す図である。 40

【図5】比較例1の透明電極の表面形状を格子間隔 $r$ で分割した図である。

【図6】比較例1の透明電極の $r$ と $N(r)$ の関係を示すグラフである。

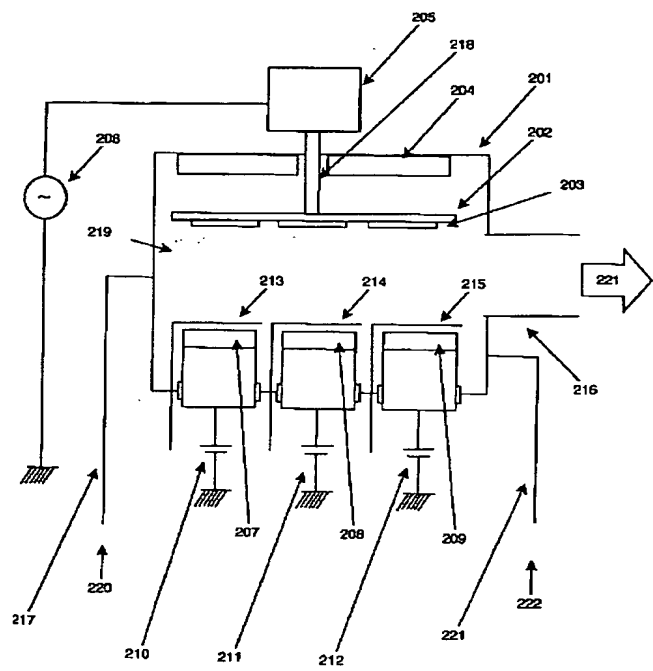
【図7】比較例1の太陽電池素子の反射率を示すグラフである。

【図8】フラクタル次元と変換効率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

101 透明電極層  
102 第3のp層  
103 第3のi層  
104 第3のn層  
105 第2のp層  
106 第2のi層  
107 第2のn層  
108 第1のp層  
109 第1のi層  
110 第1のn層  
111 透明導電層  
112 金属層  
113 基板  
201 堆積室  
202 基板ホルダー  
203 基板  
204 加熱ヒータ  
205 rfマッチングボックス  
206 rf電源  
207～209 ターゲット  
210～212 DC電源  
213～215 シャッター  
216 排気口  
217、221 ガス導入ライン  
218 ホルダ支持シャフト  
219 プラズマ空間  
220、222 導入ガス  
301 堆積室  
302 基板  
303 加熱ヒータ  
304 バタフライバルブ  
305 マイクロ波導波管  
306 導入窓  
307 マイクロ波導入セラミック窓  
308 バイアス棒  
309 rf電源  
310 プラズマ空間  
311 シャッター  
312 作製ガス  
313 排気ガス  
314 排気口  
315 ガス導入口  
316 ガスライン

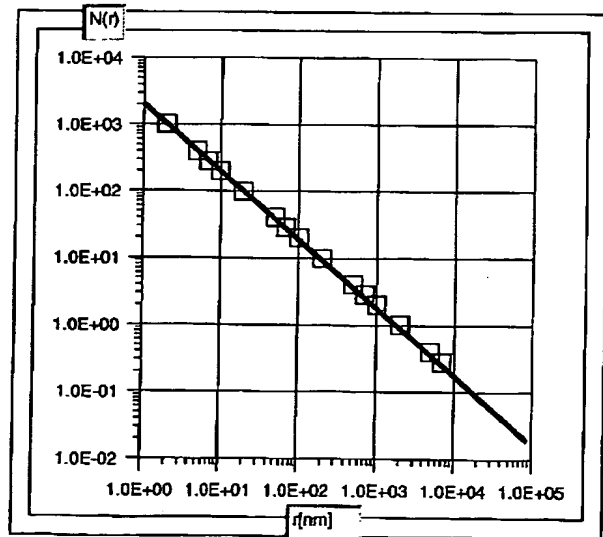
【図2】



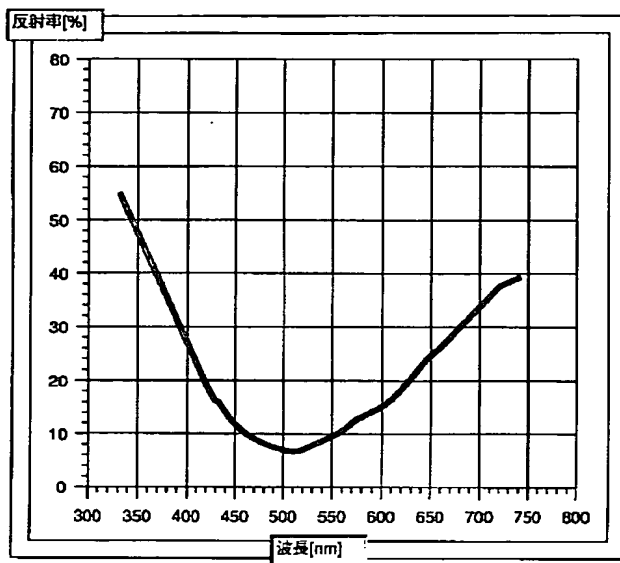
【図4】



【図5】



【図7】



【図8】

